第27卷 第4期 2015年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.4 Jul. 2015

接地极Q235碳钢材料在上海土壤环境中的腐蚀行为

邵玉佩[1] 闫爱军[2] 李 波[3] 廖强强[1]

1. 上海电力学院 上海市电力材料防护与新材料重点实验室 上海 200090;
2. 陕西电力科学研究院 国家电网公司接地工程技术实验室 西安 710054;
3. 浙江浙能台州第二发电有限责任公司 台州 317100

摘要: 通过电化学阻抗 (EIS)、极化曲线、扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和X射线衍射 (XRD) 等技术对接地极Q235碳钢材料在含不同盐分的上海地区土壤中的腐蚀行为进行了研究。结果表明,在不同盐分土壤条件下,Q235碳钢的阻抗均随着浸泡时间的延长出现先升高后平稳的趋势,腐蚀速率随盐分含量增大而增大。由于沿海土壤的侵蚀性阴离子含量较高,使得所产生的锈层失去保护性。Q235碳钢腐蚀主要以全面腐蚀为主,还伴有微生物腐蚀现象,腐蚀产物膜主要由Fe_2O_3组成。根据耐腐蚀性能评价标准,接地极碳钢材料在上海土壤环境中的耐腐蚀性能为良。

关键词: Q235碳钢 土壤腐蚀 接地网

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0333-06

Corrosion Behavior of Q235 Carbon Steel for Grounding Grids in Soil at Shanghai District

SHAO Yupei[1], YAN Aijun[2], LI Bo[3], LIAO Qiangqiang[1]

1. Shanghai University of Electric Power, Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai 200090, China;

2. Shaanxi Electric Power Research Institute, Laboratory of Grounding Engineering and Technology for State Grid, Xi'an 710054，China;

3. Zhejiang Zheneng Taizhou Second Electric Power Generation Co., Ltd., Taizhou 317100, China

Abstract: The corrosion behavior of Q235 carbon steel for grounding grids in artificial soils was studied by EIS, polarization curve measurement, SEM, EDS and XRD. These artificial soils were admixture of typical soil from the Shanghai free trade zone with different amount of salt, aiming to simulate the corrosivity of various soils of the entire Shanghai area. It is shown that with the increasing time, the corrosion impedance of the buried Q235 carbon steel increases firstly and then tends to be stable in soils with different salinity, its corrosion rates increases with the increasing salt content. The Q235 carbon steel suffered mainly from uniform corrosion accompanied with microbial corrosion, its corrosion products consisted mainly of Fe_2O_3. According to the evaluation criteria for corrosion resistance, the corrosion resistance of Q235 carbon steel for grounding grids in Shanghai soils can be ranked as fine.

Key words: Q235 carbon steel, soil corrosion, grounding grid

定稿日期: 2014-10-13
基金项目: 国家电网公司科技项目 (5226SX13044J) 资助
作者简介: 邵玉佩,女,1991出生,硕士生
通讯作者: 邵玉佩,E-mail: shypyx@126.com,研究方向为金属腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.304

1 前言

我国接地网的耐蚀性和可靠性已日益引起重视，而我国拥有30多个沿海城市，因此研究沿海地区对接地极材料的腐蚀行为具有重要意义。上海的土壤属于沿海土壤，土壤含盐量较高，对接地极材料存在较强的腐蚀性[1,2]。

目前国内普遍采用钢质接地网材料，因此研究土壤对接地极Q235碳钢材料的腐蚀行为和防腐已成为确保电网安全运行的关键之一。朱敏等[4]研究了铜包钢材料在截面暴露条件下的电偶腐蚀行为，发现连铸铜包钢的电偶腐蚀发生程度比电镀铜包钢严重。史艳华等[4]对Q345钢在抚顺地区土壤饱和溶液中的腐蚀行为进行了研究，发现其在李石土壤中腐蚀速率较大。曹晓恩等[5]研究了稀土Ce对X80钢土壤模拟溶液腐蚀行为的影响，发现稀土Ce能提高X80钢的耐蚀性。何智强等[6]研究了Q235和Q345钢在泸阳和新街变电站的土壤环境中的腐蚀行为，发现Q235钢的腐蚀电位较低，其腐蚀速率较大。闫爱军等[7]研究了紫铜、Q235钢和经镀铜、镀锌及刷达克罗涂料进行表面处理的Q235钢等几种接地材料在渭南地区土壤中的腐蚀特性，发现紫铜的耐蚀性最好。闫茂成等[8]研究了红壤中Fe_2O_3的存在对X80管线钢的腐蚀行为的影响，发现Fe_2O_3对钢的腐蚀具有加速作用。Padilla等[9]研究了X52管线钢在硫酸盐污染土壤中的耐腐蚀行为，结果表明其具有较好的耐腐蚀性能。

上海位于中国南北海岸中心点，长江和黄浦江入海汇合处，北界长江，东濒东海，南临杭州湾，是长江三角洲冲积平原的一部分。例如处于上海自贸区的临港重装备区土壤的含盐量为0.14~23.52 g/kg，平均含盐量为2.10~3.34 g/kg[10]。对上海市浦东新区、南汇、金山区、奉贤、青浦的土壤盐渍化程度分析可知[11]，土壤盐分平均含量为1.156 g/kg，变幅为0.14~8.8 g/kg。根据盐渍化分级标准[12]，含盐量小于2 g/kg的为非盐化土壤，由此可见，上海地区大部分土壤属于非盐化土壤。

Q235碳钢作为接地极材料，在上海电网建设方面尤其需要考虑其耐蚀性能。本工作采用上海地区土壤，通过电化学方法和表面分析技术研究了含不同盐分 (主要为Cl^-) 的上海土壤对接地极Q235钢材料的腐蚀电化学行为，为Q235钢作为接地极材料在上海土壤中的应用和保护提供参考依据。

2 实验方法

实验所用土壤取自于上海市，成分 (g/kg)[10]为：Ca^{2+} 0.26，Mg^{2+} 0.23，K^+ 0.30，Na^+ 0.68，SO_4^{2-} 0.52，Cl^- 1.65，HCO_3^- 0.31。土壤pH值为8，属于沿海地区土壤。土壤经自然干燥后进行研磨并采用20目的筛子过筛。将过筛后土壤与去离子水配制成三份土壤饱和溶液，分别加入0，2和6 g/kg NaCl调整土壤溶液中氯离子含量，即配成非盐化、轻度盐化、中度盐化土壤溶液。

电化学实验中工作电极为接地极Q235碳钢材料。电极采用环氧树脂密封，工作面积为1.0 cm^2，表面经800#~3000#金相砂纸逐级打磨、抛光，用无水乙醇除油，经去离子水冲洗干净后立刻放入土壤饱和溶液中，以防暴露在大气中造成腐蚀。

实验采用经典的三电极体系，工作电极为Q235钢电极，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。利用PARSTAT 2273电化学测量系统进行阻抗测试和极化曲线测试。电化学阻抗谱测试频率范围为100 kHz~50 mHz，交流激励信号为5 mV的正弦波，测量结果用ZSimpWin软件拟合处理；极化曲线扫描速率为0.5 mV/s，扫描电位为-1.0~-0.45 V；本文所示电位均相对于SCE，所有实验均在室温下测试。采用SU-1500型扫描电镜 (SEM) 一体机和BRURER D8 ADVANCE型X射线衍射仪 (XRD) 对Q235钢表面腐蚀表面的形貌进行观察，并测试腐蚀产物膜的元素组成，测试结果采用Jade 6.0软件进行处理分析。

3 结果与讨论

3.1 EIS测试分析

图1为Q235钢在不同盐度的土壤溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图，分别以浸泡第1，44和84 d的阻抗数据代表Q235钢电极腐蚀初期、中期和后期的情况。Q235钢在不同盐度土壤溶液中的电化学阻抗谱由两个时间常数相近的容抗弧叠加组成[13]，一个为电化学反应容抗弧，另一个为由于表面腐蚀形成的膜的容抗弧。利用ZSimpWin软件，采用等效电路$R(C(R(CR)))$ 对阻抗数据进行拟合，等效电路如图2所示。其中R_s为介质电阻，R_1为电极表面腐蚀产物和土粒组成的结合层电阻，R_{ct}为电荷转移电阻，C_1为电极表面结合层电容，C_2为双电层电容。根据Q235钢的EIS等效电路拟合结果作出阻抗谱拟合数据中的R_1和R_{ct}值随浸泡时间变化关系，如图3所示。Q235钢阳极反应为Fe的氧化，阴极反应为O的去极化反应。比较可以看出，随着浸泡时间增加，在不同盐度的土壤溶液中的Q235钢R_1值均升高到最大值后降低并趋于平稳，R_{ct}值整体呈现先升高后平稳的趋势，且高于R_1值，表明腐蚀过程主要受阴极氧扩散过程控制。由于饱和土壤溶液中氧

图1 Q235钢在不同盐度的土壤溶液中浸泡不同时间的Nyquist图与Bode图

Fig.1 Nyquist (a, c, e) and bode (b, d, f) plots of Q235 carbon steel after immersion in different salinity soil solutions for 1 d (a, b), 44 d (c, d) and 84 d (e, f)

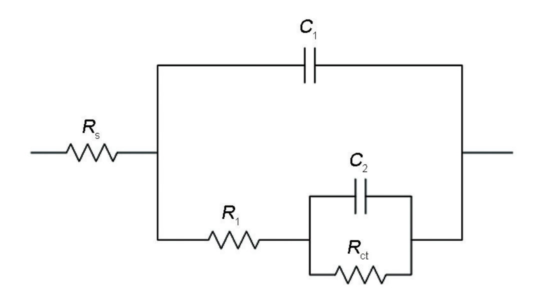
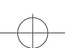


图2 电化学阻抗谱拟合电路图

Fig.2 Equivalent circuit models used to fit the experiment impedance data

浓度较低，扩散较慢，致使氧扩散过程成为控制步骤。在腐蚀初期，R_1值均随着浸泡时间增加而升高，Q235钢表面形成的腐蚀产物逐渐与周围土粒结合并在试样表面沉积形成腐蚀产物结合层，在一定程度上阻止了腐蚀的进行。由于土壤中Cl^-的不断侵蚀，吸附在Q235钢表面并不致密的结合层被破坏，导致R_1值上升到最大值后降低。在Q235钢腐蚀中期到腐蚀后期的这段平稳期，含不同盐分的土壤溶液中Q235钢的R_{ct}值均在10~15 kΩ·cm²区间，非盐化土壤溶液的R_{ct}值略高于轻度盐化土壤，中度盐化



的 R_{ct} 值最小。R_{ct} 值越大，金属基体发生电极反应的阻力就越大。因此，腐蚀后期，在非盐化土壤条件下，Q235钢的腐蚀电极反应受阻力较大，腐蚀速率较慢。

从图1和3中可以看出，对于Q235碳钢，耐蚀性呈现先升高后平稳的趋势，这是由碳钢表面形成了腐蚀产物结合层和阴极氧扩散过程控制共同作用而决定。随着浸泡时间的延长，腐蚀产物结合层不断增厚，电化学耐蚀性不断增加；但随时间继续增加，土壤中的腐蚀性离子 (Cl^- 等) 不断侵蚀，腐蚀产物被破坏而不具有较好的保护作用，因此，后期Q235碳钢的耐蚀性能呈现平稳状态主要是由于氧扩散控制为主导作用的结果。

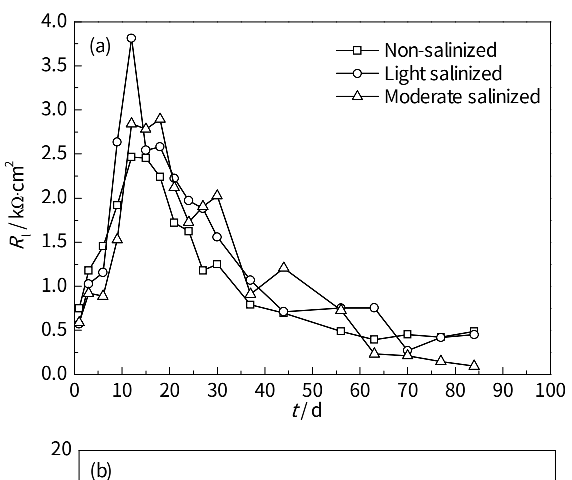
3.2 Tafel曲线分析

图4为Q235钢在不同盐度的土壤溶液中浸泡92 d后的极化曲线图。由图4可见，碳钢的阳极极化曲线过了弱极化区后，极化电流随极化电位的升高变化很小，表现为自钝化行为，主要是由于长时间浸泡，碳钢表面被腐蚀产物层覆盖导致。随盐度的升高，阳极极化曲线Tafel斜率的变化不大，这说明土壤盐度的变化没有引起Q235钢的阳极反应机理变化。对极化曲线进行拟合，得到相应的腐蚀电位 E_{corr}、腐蚀电流密度 I_{corr}、维钝电位 E_p 及维钝电流密度 I_p 见表1。观察可知，随着土壤溶液的盐度升高，Q235钢试样维钝电流密度逐渐增大，表明腐蚀速率逐渐增大，这是由于上海土壤中含有的侵蚀性阴离子破坏了所产生的腐蚀产物层，使其失去保护性而引起的。当盐度较低时，这种破坏作用较小；而盐度较高时，对腐蚀产物层的破坏作用加强。

根据腐蚀等级标准[14]，浸泡92 d后的Q235钢电极腐蚀程度均为第二等级 ($3<I_{corr}<10$ μA·cm^{-2})，属中等腐蚀。参照金属在土壤环境中的耐腐蚀性能评价标准[15]，浸泡92 d后的Q235钢电极在上海土壤环境中的耐腐蚀性能为良。

3.3 腐蚀产物分析

将浸泡3个月后的Q235钢电极从土壤中取出，立刻采用去离子水洗净，发现Q235钢表面呈现灰绿色，之后转变为棕色。图5为Q235钢在不同盐度的土壤溶液中浸泡后的腐蚀微观形貌和能谱图。从图中可以看出，Q235钢表面在不同盐分土壤中均被腐蚀，为全面腐蚀。Q235钢在非盐化土壤溶液中的腐蚀表面较平整，而在轻度和中度盐化的土壤溶液中的腐蚀表面零星出现蚀坑现象。从EDS分析可知，



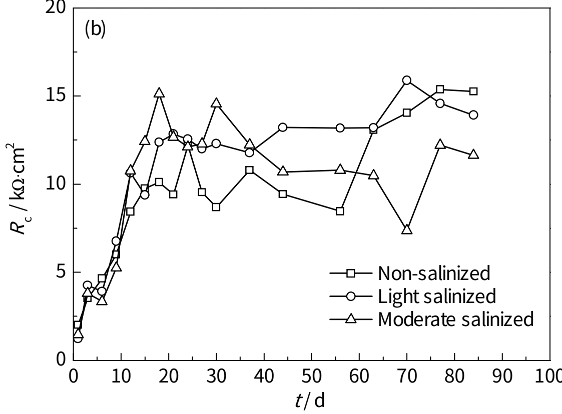


图3 Q235钢在不同盐度的土壤溶液中 R_t 和 R_{ct} 随时间的变化关系

Fig.3 Change of R_t (a) and R_{ct} (b) of Q235 carbon steel in different salinity soil solutions

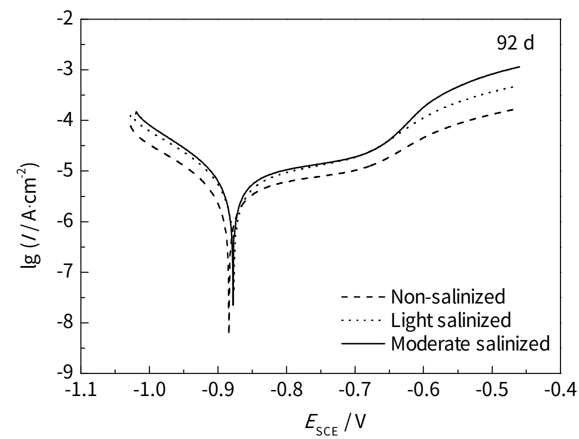


图4 Q235钢在不同盐度土壤溶液中浸泡92 d后的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of Q235 carbon steel after immersed in different salinity soil solution for 92 d

表1 Q235钢在不同盐度土壤溶液中浸泡92 d后的电化学参数

Table 1 Results of Tafel curves of Q235 carbon steel after immersed in different salinity soil solution for 92 d

Salinity	E_{corr} (*vs* SCE) / mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	E_p (*vs* SCE) / mV	I_p μA·cm^{-2}
Non-salinized	−886.721	5.433	−697.521	7.396
Light salinized	−878.189	8.934	−690.606	12.330
Moderate salinized	−879.753	9.020	−689.364	14.819

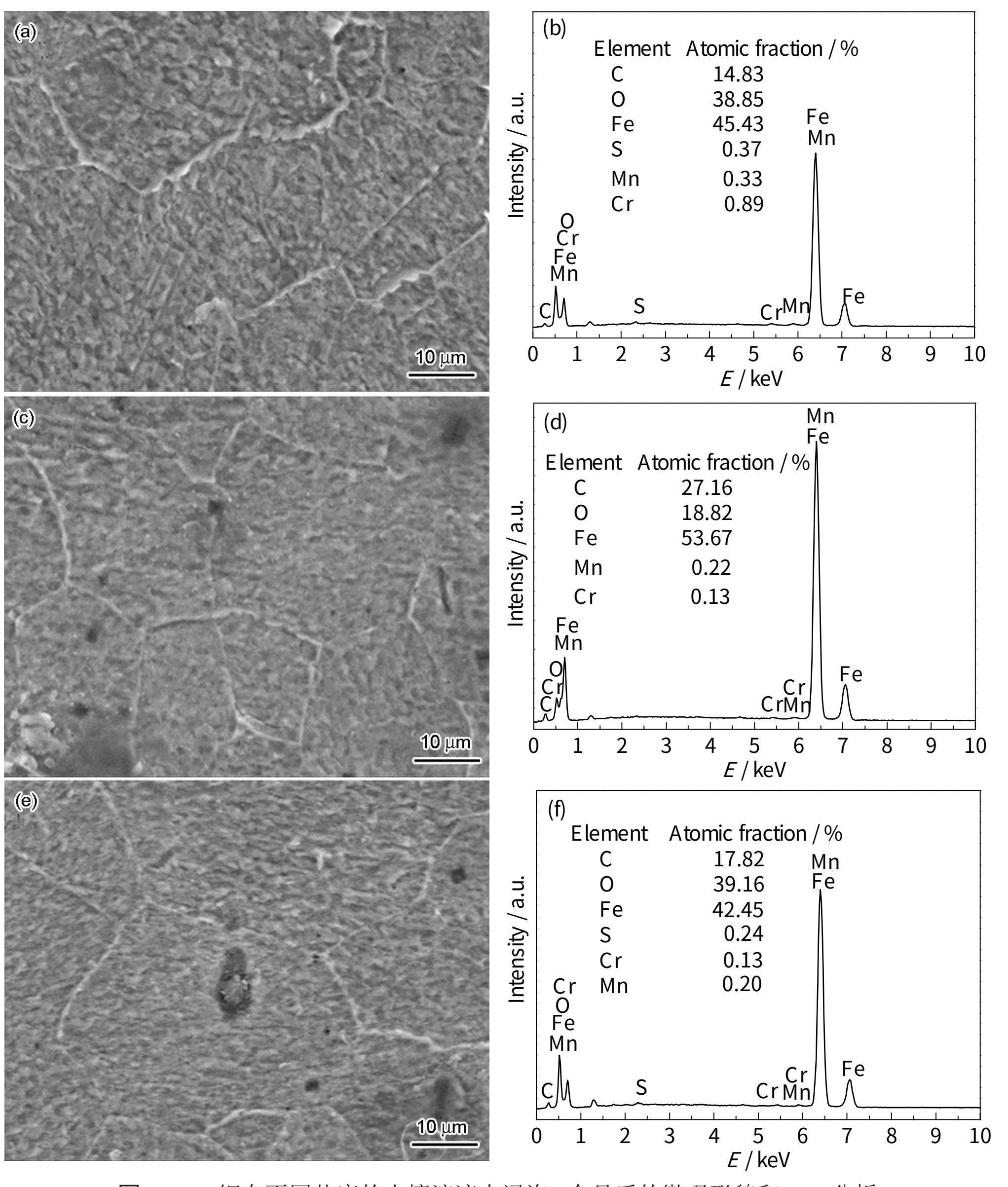


图5 Q235钢在不同盐度的土壤溶液中浸泡3个月后的微观形貌和EDS分析

Fig.5 SEM images (a, c, e) and EDS analysis (b, d, f) for Q235 carbon steel in non-salinized (a, b), lighe salinized (c, d) and moderate salinized (e, f) soil solution after 3 months

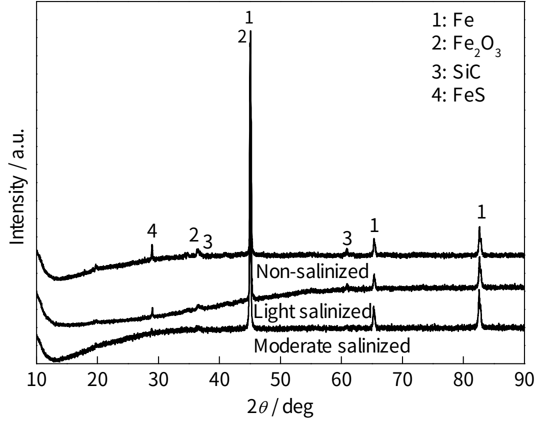


图6 在不同盐度的土壤溶液中浸泡3个月后的Q235钢腐蚀产物XRD谱

Fig.6 XRD spectra for corrosion products of Q235 carbon steel in different salinity soil solution after 3 months

Q235钢表面腐蚀产物中存在较高含量的碳、铁和氧，表明该腐蚀产物主要为铁的氧化物。采用XRD对腐蚀产物膜进行测试，结果见图6。腐蚀产物膜主要为Fe_2O_3，说明进行的阴、阳极反应主要为氧的去极化和Fe的氧化。Q235钢表面腐蚀产物EDS和XRD分析都表明腐蚀产物中存在FeS，说明Q235钢还发生了硫酸盐还原菌的腐蚀。由于土壤是固、液、气三相介质，含有大量的微生物，且本实验虽为土壤饱和溶液，但含水率仍然稍微高于实际土壤体系中的，造成本实验土壤溶液中溶解氧含量偏低，形成了适合微生物生存的环境。由此表明Q235钢在上海土壤腐蚀过程中，阴极除了氧的去极化外，还有微生物参与反应。

4 结论

(1) 随土壤盐度的增加，沿海土壤的侵蚀性阴离子含量升高，使得Q235碳钢表面所产生的腐蚀产物层失去了保护性，碳钢腐蚀速率增大。

(2) 随浸泡时间的增加，Q235碳钢表面形成了腐蚀产物膜和阴极氧扩散过程控制的共同作用降低了腐蚀速率。

(3) Q235碳钢腐蚀主要以全面腐蚀为主，还伴有微生物腐蚀现象，腐蚀产物膜主要由Fe_2O_3组成。

(4) Q235碳钢材料在不同盐分的上海土壤环境中的耐腐蚀性能为良，在非盐化土壤中的抗腐蚀能力较优于轻度及中度盐化土壤，表现出较好的抗土壤腐蚀能力。

参考文献

[1] 曹英, 刘磊, 曹默等. 接地网材料在四种典型土壤中的电化学腐蚀研究 [J]. 东北电力大学学报, 2014, 34(1): 35

[2] 刘云玲. 变电站接地网存在的问题及改造措施 [J]. 腐蚀与防护, 2007, (9): 473

[3] 朱敏, 杜翠薇, 李晓刚等. 铜包钢在截面暴露条件下的电偶腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(4): 265

[4] 史艳华, 梁平. Q345钢在抚顺地区土壤饱和溶液中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 473

[5] 曹晓恩, 杨吉春, 杨昌桥等. 稀土Ce对X80钢土壤模拟溶液腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(3): 211

[6] 何智强, 陈晓辉, 黄宏峰等. Q235、Q345钢在不同土壤环境中的腐蚀特性 [J]. 电力建设, 2011, 32(5): 91

[7] 闫爱军, 陈沂, 冯拉俊等. 几种接地网材料在土壤中的腐蚀特性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(3): 197

[8] Yan M C, Sun C, Xu J, et al. Role of Fe oxides in corrosion of pipeline steel in a red clay soil [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 309

[9] Padilla V, Ghods P, Alfantazi A. Effect of de-icing salts on the corrosion performance of galvanized steel in sulphate contaminated soil [J]. Constr. Build. Mater., 2013, 27: 908

[10] 董阳, 郝瑞军, 方海兰等. 上海临港重装备区土壤盐分特征分析 [J]. 上海交通大学学报 (农业科学版), 2008, 26(6): 578

[11] 姚春霞, 陈振楼, 许世远. 上海市郊保护地土壤盐分研究 [J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1372

[12] 何华林, 代勇, 徐崇浩等. 沿海发电厂接地方案选择探讨 [J]. 电力勘测设计, 2008, 5: 57

[13] 李谋成, 林海潮, 曹楚南. 碳钢在土壤中腐蚀的电化学阻抗谱特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2): 111

[14] 唐红雁, 宋光铃, 曹楚南等. 用极化曲线评价钢铁材料土壤腐蚀行为的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(4): 285

[15] 李晓刚, 杜翠薇, 董超芳等. X70钢的腐蚀行为与试验研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 29

